



特許出願 (特許法第3条第1項第1号の決定による特許出願)

昭和47年12月20日

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の教 2

3. 飛明者

住所 広島県大竹市西条 2 - 9

三菱レイヨン小島社宅

氏 名 井 手 文 雄

(ほか2名)

4. 特許出願人

住所 東京都中央区京橋 2丁目8番地

名 称 (603)三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社

代表者 清水 喜三郎

5. 代理人

住 所 東京都港区芝罘平町13番地 静光虎ノ門ビル
電 話 504-0721

氏名 井理士 (6579) 青 木

(原カ 3 名)

式查 方審

生記

48 001161

①⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-90338

④公開日 昭49.(1974).8.23

②特願昭 48-1161

②出願日 昭47.(1972)12.29

審査請求 未請求 (全24頁)

庁内整理番号

⑤②日本分類

6574 48

25(1)C 121 . 83

7188 45

26(3)E162.1

7188 45

26(3)E162.21

[illegible]

(A) = (B) と同じ部を 10 部に区分する (E)
 97-72 表の JLV-D の場合、図 12 のように
 0.0.1 ~ 30 部とあるが、加工性の良好な場合は 10 系
 樹脂組成物。
 以下空白

[illegible]

[illegible][illegible]

以下 実施例に2 不発明上詳細に説明する。

実施例1)

有機材料Aは、環法冷媒つぎ反応系に蒸留水 200部、
2,2,2-トリフルオロエタノール 9.7部、1.5部、過酸酢酸 2.5部
を 0.2部、 T_0 50℃、 t_0 15分、 T_1 80部、 T_2 70部、 T_3 20部
を、 T_4 20部、 T_5 20部、 T_6 20部、 T_7 20部、 T_8 20部、 T_9 20部、 T_{10} 20部、 T_{11} 20部、 T_{12} 20部、 T_{13} 20部、 T_{14} 20部、 T_{15} 20部、 T_{16} 20部、 T_{17} 20部、 T_{18} 20部、 T_{19} 20部、 T_{20} 20部、 T_{21} 20部、 T_{22} 20部、 T_{23} 20部、 T_{24} 20部、 T_{25} 20部、 T_{26} 20部、 T_{27} 20部、 T_{28} 20部、 T_{29} 20部、 T_{30} 20部、 T_{31} 20部、 T_{32} 20部、 T_{33} 20部、 T_{34} 20部、 T_{35} 20部、 T_{36} 20部、 T_{37} 20部、 T_{38} 20部、 T_{39} 20部、 T_{40} 20部、 T_{41} 20部、 T_{42} 20部、 T_{43} 20部、 T_{44} 20部、 T_{45} 20部、 T_{46} 20部、 T_{47} 20部、 T_{48} 20部、 T_{49} 20部、 T_{50} 20部、 T_{51} 20部、 T_{52} 20部、 T_{53} 20部、 T_{54} 20部、 T_{55} 20部、 T_{56} 20部、 T_{57} 20部、 T_{58} 20部、 T_{59} 20部、 T_{60} 20部、 T_{61} 20部、 T_{62} 20部、 T_{63} 20部、 T_{64} 20部、 T_{65} 20部、 T_{66} 20部、 T_{67} 20部、 T_{68} 20部、 T_{69} 20部、 T_{70} 20部、 T_{71} 20部、 T_{72} 20部、 T_{73} 20部、 T_{74} 20部、 T_{75} 20部、 T_{76} 20部、 T_{77} 20部、 T_{78} 20部、 T_{79} 20部、 T_{80} 20部、 T_{81} 20部、 T_{82} 20部、 T_{83} 20部、 T_{84} 20部、 T_{85} 20部、 T_{86} 20部、 T_{87} 20部、 T_{88} 20部、 T_{89} 20部、 T_{90} 20部、 T_{91} 20部、 T_{92} 20部、 T_{93} 20部、 T_{94} 20部、 T_{95} 20部、 T_{96} 20部、 T_{97} 20部、 T_{98} 20部、 T_{99} 20部、 T_{100} 20部、 T_{101} 20部、 T_{102} 20部、 T_{103} 20部、 T_{104} 20部、 T_{105} 20部、 T_{106} 20部、 T_{107} 20部、 T_{108} 20部、 T_{109} 20部、 T_{110} 20部、 T_{111} 20部、 T_{112} 20部、 T_{113} 20部、 T_{114} 20部、 T_{115} 20部、 T_{116} 20部、 T_{117} 20部、 T_{118} 20部、 T_{119} 20部、 T_{120} 20部、 T_{121} 20部、 T_{122} 20部、 T_{123} 20部、 T_{124} 20部、 T_{125} 20部、 T_{126} 20部、 T_{127} 20部、 T_{128} 20部、 T_{129} 20部、 T_{130} 20部、 T_{131} 20部、 T_{132} 20部、 T_{133} 20部、 T_{134} 20部、 T_{135} 20部、 T_{136} 20部、 T_{137} 20部、 T_{138} 20部、 T_{139} 20部、 T_{140} 20部、 T_{141} 20部、 T_{142} 20部、 T_{143} 20部、 T_{144} 20部、 T_{145} 20部、 T_{146} 20部、 T_{147} 20部、 T_{148} 20部、 T_{149} 20部、 T_{150} 20部、 T_{151} 20部、 T_{152} 20部、 T_{153} 20部、 T_{154} 20部、 T_{155} 20部、 T_{156} 20部、 T_{157} 20部、 T_{158} 20部、 T_{159} 20部、 T_{160} 20部、 T_{161} 20部、 T_{162} 20部、 T_{163} 20部、 T_{164} 20部、 T_{165} 20部、 T_{166} 20部、 T_{167} 20部、 T_{168} 20部、 T_{169} 20部、 T_{170} 20部、 T_{171} 20部、 T_{172} 20部、 T_{173} 20部、 T_{174} 20部、 T_{175} 20部、 T_{176} 20部、 T_{177} 20部、 T_{178} 20部、 T_{179} 20部、 T_{180} 20部、 T_{181} 20部、 T_{182} 20部、 T_{183} 20部、 T_{184} 20部、 T_{185} 20部、 T_{186} 20部、 T_{187} 20部、 T_{188} 20部、 T_{189} 20部、 T_{190} 20部、 T_{191} 20部、 T_{192} 20部、 T_{193} 20部、 T_{194} 20部、 T_{195} 20部、 T_{196} 20部、 T_{197} 20部、 T_{198} 20部、 T_{199} 20部、 T_{200} 20部、 T_{201} 20部、 T_{202} 20部、 T_{203} 20部、 T_{204} 20部、 T_{205} 20部、 T_{206} 20部、 T_{207} 20部、 T_{208} 20部、 T_{209} 20部、 T_{210} 20部、 T_{211} 20部、 T_{212} 20部、 T_{213} 20部、 T_{214} 20部、 T_{215} 20部、 T_{216} 20部、 T_{217} 20部、 T_{218} 20部、 T_{219} 20部、 T_{220} 20部、 T_{221} 20部、 T_{222} 20部、 T_{223} 20部、 T_{224} 20部、 T_{225} 20部、 T_{226} 20部、 T_{227} 20部、 T_{228} 20部、 T_{229} 20部、 T_{230} 20部、 T_{231} 20部、 T_{232} 20部、 T_{233} 20部、 T_{234} 20部、 T_{235} 20部、 T_{236} 20部、 T_{237} 20部、 T_{238} 20部、 T_{239} 20部、 T_{240} 20部、 T_{241} 20部、 T_{242} 20部、 T_{243} 20部、 T_{244} 20部、 T_{245} 20部、 T_{246} 20部、 T_{247} 20部、 T_{248} 20部、 T_{249} 20部、 T_{250} 20部、 T_{251} 20部、 T_{252} 20部、 T_{253} 20部、 T_{254} 20部、 T_{255} 20部、 T_{256} 20部、 T_{257} 20部、 T_{258} 20部、 T_{259} 20部、 T_{260} 20部、 T_{261} 20部、 T_{262} 20部、 T_{263} 20部、 T_{264} 20部、 T_{265} 20部、 T_{266} 20部、 T_{267} 20部、 T_{268} 20部、 T_{269} 20部、 T_{270} 20部、 T_{271} 20部、 T_{272}

[illegible]

[illegible][illegible]

主に同様に操作して40部の材料を97リットルと60部の
 A-7材料を97リットルの容量全体の70部と50リットル
 を97リットルの30部とから最終生成物が材料を97リ
 ット28部とA-7材料を97リットル42部の(1)成分と
 30部の50リットルを97リットル(4)成分とから5リットル
 型(6)を造る。更に20部の材料を97リットルと80部のA-7
 材料を97リットルの容量全体の70部と50リットルを97リ
 ット30部とから5リットルを97リットル14部、A-7材料を97リ
 ット56部、50リットルを97リットル

以下余論

(20)

—229—

[illegible]

表-2 (A)成金、(B)成金、(C)成金、(D)成金、(E)成金、(F)成金、(G)成金、(H)成金、(I)成金、(J)成金

混合液混合物的组成		加工特性			
(A) 成分	(B) 成分	(A) (%)	(B) (%)	(A) (%)	(B) (%)
材料番号	NMA BuA + MMA	20	80	0.2	0.2
重量 (g)	56	14	30	A	<60
(C)	42	28	30	A	60
(D)	63	7	30	A	<60
(E)	28	42	30	A	40
(F)	14	56	30	A	25
(G)	14	56	30	A	25

89 2-242774-1 (24)

(23)

1227

[illegible][illegible]

了りては混合成分の調整例(12)を合成した。実施例-1に									
同様に操作して加工して検出した結果を表-4に示した。									
表-4 (B)成分の割合 (A)成分の割合 (C)成分の割合									
二成分物の組成		加工特性							
(B)成分 ← (A)成分		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
試験番号		試験結果							
成分		成分							
(1)		10	20	A	<60	8.5	0.2	A	
(2)		30	50	20	A	<60	8.4	0.2	A
(3)		45	35	20	A	60	8.6	0.2	A
比較例									
(1)		70	10	20	AB	45	23.8	0.4	B
(2)		80	0	20	AB	30	37.4	0.6	B
X10 2-344A82127771-1									
(A)成分中 2-エチルヘキサン-2-オールとヘキサン-2-オールを混合して									
原料成分の透明性を向上させる成分として、ヘキサン-2-オールとヘキサン-2-オールを混合して									
である。本発明は、後述の加工特性に示すように、加工特性に									
(14)									

表-5 (A)成分の割合 (B)成分の割合 (C)成分の割合									
二成分物の組成		加工特性							
(B)成分 ← (A)成分		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
試験番号		試験結果							
(1)		50	20	—	—	—	30	A	8.3 0.2
(2)		50	15	5	—	—	—	30	A 8.4 0.2
(3)		50	15	—	5	—	—	30	A 10.5 0.3
(4)		50	5	—	—	15	—	30	A 8.1 0.2
(5)		49.9	20	—	—	—	0.1	—	30 A 8.2 0.2
(6)		49.9	20	—	—	—	—	0.1	30 A 8.3 0.2
(14)									

2)	可に加圧圧入する用にて 160℃に加熱後、真空成形して
	高圧、低圧の試験材料(4)及合金を成形するに際し成形圧は
	700kg/cm ² の試験材料(4)23合金を成形するに際し成形圧は
3)	可に加圧圧入する(平均厚さ 7.5) 90部 MPA 成形圧 (4.4)
	4.2kg/cm ² ; 7.4kg/cm ² ; 2.4kg/cm ² 真空成形圧: 4.2kg/cm ² 200
	三層に圧入する(部) 10部 2.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 系
	有 1.5部、7.4kg/cm ² 系 1.5部、7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 1.0部
	厚さ 0.5部、7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
	40' 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
	試験材料(4)合金を成形するに際し成形圧は 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
	は 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
	合金の厚さ 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
	7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
	7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
4)	7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
	(28)

8.11	4.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
8.12	7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
8.13	7.4kg/cm ²
8.14	7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
8.15	7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
8.16	7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
実施例-6	
	右表明に示す合金の種類々の加工圧入に於て、一例として実施例
	-22-合金の試験材料(4)を用いた合金の検査結果を以下に示す。
	試験材料(4)合金の検査結果を以下に示す。
1)	実施例-1)に示した条件にて22合金の試験材料(4)を成形して
	1.2mm厚に加工して7.4kg/cm ² の試験材料(4)を成形して
	試験材料(4)の厚さ 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
	合金の厚さ 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
	7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ² 7.4kg/cm ²
	(28)

—234—

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも80% (重量%、以下同様)以上の塩化ビニルおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体、またはこれらの混合物99.9~70部(重量部、以下同様)、ならびに

(a) 90~55%のメチルメタクリレート(a)、10~45%のアクリル酸エステル(b)および0~20%の(c)、(b)と共重合可能な他の単量体(c)からなる共重合体成分(A)99~51%とメチルメタクリレートの重合体成分(B)1~49%とからなり、(A)の単量体成分を重合後その重合系に(B)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)の単量体成分を重合後その重合系に(A)の単量体成分を添加し重合して得られる二成分重合体0.1~80部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

(1)

2.(1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも80%以上の塩化ビニルおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体、または、これらの混合物99.9~70部、ならびに

(a) 90~55%のメチルメタクリレート(a)、10~45%のアクリル酸エステル(b)および0~20%の(c)、(b)と共重合可能な他の単量体(c)からなる共重合体成分(A)99~51%とメチルメタクリレートの重合体成分(B)1~49%とからなり、該(A)、(B)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、両重合系をラテックス状でブレンドしたのち硬化して得られる重合体混合物0.1~80部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくはメチルメタクリレートの重合体成分(B)ならびにメチルメタクリレート(a)90~55%、アクリル酸エステル(b)10~45%および(c)、(b)と共重合可能な他の単量体(c)0~

(2)

80%からなる共重合体成分(A)からなる重合体組成物を配合してなる加工特性の改良された塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは物理的性質、化学的性質に優れているために広く用いられているが、加工温度が熱分解温度に近く、成形加工領域が狭いばかりでなく、ゲル化速度が遅い等の種々の加工上の問題を有している。可塑剤の添加が、これらの欠点の一部を解決することはよく知られているが、可塑剤の揮発、遷移等の問題があるばかりに、機械的性質が低下する。

一方、いわゆる加工特性の向上を目的として、すなわち、成形品の表面を平滑にし、長時間に亘る成形工程を経ても変らぬ光沢を保持せしめたり、ゲル化速度をはやめたり、深絞り可能なようにしたりする目的を以つて、従来から塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつか加工助剤として検討されてきた。

しかし、これらはいずれも重大な欠点を有している。即ち、メチルメタクリレートとステレンと

(3)

の共重合体を用いる方法(特公昭32-4140)は、この共重合体添加による溶融粘度の低下は極く微かであり、成形品の表面を平滑にする効果が小さい。ステレンとアクリロニトリルとの共重合体を加える方法(特公昭29-5246)は、樹脂組成物の熱安定性を悪化するほか、ゲル化速度や深絞り等の加工特性を改善しない。

これらの従来技術に較べると、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は(特公昭40-5811、40-1865)、ゲル化速度の促進効果が大きく、また高温での引張伸度が増大する結果、深絞りが可能となり真空成形、異形押出し等に優れた効果を示し、従つて、硬質分野での二次加工性が大巾に改良される。その反面、未ゲル化物(フィッシュ・アイと呼ばれる)が発生し易く、また特に押出しフィルムは光沢が欠如する等の欠点を有している。特にこれを軟質の塩化ビニル樹脂の配合した場合は、相溶性を損うと示さない為に、添加ポリマーは低分子の未ゲル化物となつて点在し、商品価値を著しく低減

(4)

する。この意味で軟質分野への適用は極めて困難である。

本発明者等は加工特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の組成や構造に関し、広範囲な検討を行つた結果、メチルメタクリレートの重合体成分(Ⅱ)ならびに、メチルメタクリレート(Ⅲ)、アクリル酸エステル(Ⅳ)、および必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体(Ⅴ)からなる共重合体成分(Ⅵ)からなる二段重合物あるいは重合体混合物を用いることによつて、硬質のみならず軟質の塩化ビニル組成物においても優れた分散性を有しながら、かつゲル化速度が速く、高温での引張伸度が大きいなどの優れた加工特性が得られることを見出した。

本発明に係る組成物は、

- (1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも80% (重量%以下同様)以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体又はこれらの混合物99.9~70部(重量部、以下同様)と

(5)

る。

樹脂組成物中の構成成分(Ⅱ)は次のように調整することができる。

1. メチルメタクリレート(Ⅲ)とアクリル酸エステル(Ⅳ)とを主成分とする共重合体(Ⅵ)を乳化重合後、その重合系にメチルメタクリレート(Ⅲ成分)を添加して重合するか、もしくはメチルメタクリレート(Ⅲ成分)を乳化重合後、その重合系に上記(Ⅵ)の単量体成分を添加重合する。
2. メチルメタクリレート(Ⅲ)、アクリル酸エステル(Ⅳ)を主成分とする共重合体(Ⅵ)およびポリメチルメタクリレート(Ⅱ)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後ラテックス状でブレンドし、硬化する。

構成成分(Ⅱ)の共重合体(Ⅵ)成分中、メチルメタクリレート(Ⅲ)が90~55%でアクリル酸エステル(Ⅳ)が10~45%であることは、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた透明性を与える為の大切な要因である。アクリル酸エステル(Ⅳ)が上記上限量を超

(7)

- (Ⅱ) (A)メチルメタクリレート(Ⅲ)90~55%、

以上のアクリル酸エステル(Ⅳ)10~45%および(Ⅴ)、(Ⅵ)と共重合可能な他の単量体(Ⅴ)0~20%とからなる共重合体成分(Ⅵ)99~51%と(Ⅱ)メチルメタクリレートの重合体成分1~49%とからなり、(Ⅵ)の単量体成分を重合後その重合系に(Ⅲ)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(Ⅱ)の単量体成分を重合後その重合系に(Ⅵ)の単量体成分を添加し重合して得られる二段重合物、または(Ⅵ)、(Ⅱ)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後ラテックス状で混合し凝固して得られる重合体混合物0.1~80%とからなることを特徴とする。

かかる樹脂組成物は塩化ビニル系樹脂本来の特性を損うことなく、これに種々の加工特性を付与し、しかも、硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルに対しても優れた分散性を示し、軟質分野への加工助剤の進出を可能ならしめた点にその意義がある。

以下、本発明に係る樹脂組成物の詳細を説明す

(8)

えると塩化ビニル樹脂との相溶性が低下する結果、塩化ビニル系樹脂との混合物の透明性は極端に悪くなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工上の問題をもたらし。

本発明によるメチルメタクリレート(Ⅲ)を90~55%とする思想は上記からも明らかなように、優れた透明性、耐熱着色性ならびに分散性を得るための必須条件である。

以上の理由からアクリル酸エステル(Ⅳ)は45%以下でなければならぬが、未ゲル化物の発生を完全に防ぐ為には、少くとも共重合体(Ⅵ)成分中に10%以上存在しなければならない。これらの事実は実施例中の表-1, 2, 3に示されている。

(Ⅵ)成分中のアクリル酸エステル(Ⅳ)としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート等を挙げることができるが、特にエチルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好ましい。これらは単独もしくは二種を組合せて

(8)

用いることができる。

(A)成分中にはメチルメタクリレート(a)およびアクリル酸エステル(b)の他に、本発明の特徴を損わない限度内、すなわち80部以下の他の共重合可能な単量体(c)が存在してもよく、単量体(c)としては、例えばスチレン、不飽和ニトリル、ビニルエステルなどのモノオレフィンあるいはジビニルベンゼンエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性単量体ならびにローパチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の如きメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

共重合体(A)成分とメチルメタクリレートの重合体(b)との割合は、(A)成分が99~51部に対して、(b)成分が1~49部である。(b)成分が49部以下であることが、未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。49部を超えると、未ゲル化物が発生し特に軟質配合での分散性が著しく低下する。

ゲル化速度や高温での伸度を大にする等のいわゆる二次加工性に優れた効果を得るために、(b)成

(9)

量体成分のいずれを先に重合してもよい。

重合体混合物を合成する場合は(A)、(b)両単量体成分とをそれぞれ別個に乳化重合後、両重合系をラッタス状で混合して、塩析し用いるのが好ましい。(A)成分の重合系と(b)成分の重合系をそれぞれ独自に塩析後、粉体状で混合したものを用いたり、塩化ビニル系樹脂との混合時に両者を同時に加えたりしたものは優れた加工性を示さない。

塩化ビニル系樹脂(d)と(A)成分ならび(b)成分とからなる重合体組成物(e)との混合方法は一般に行われている方法に従って行うことができ、特に制限はない。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について、本発明を詳細に説明する。

実施例1

攪拌機および置換冷却器つき反応容器に蒸留水800部、ジアルキルスルフォ酸脂酸エステル-

(11)

分は少くとも1部以上を使用する。1部以下では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(A)成分と(b)成分の相対効果によつて分散性、透明性あるいは二次加工性に優れた組成物が得られるのである。これらの事実を表-1, 4に示す。

上記二段重合物あるいは重合体混合物は、これを塩化ビニル系樹脂に配合した場合いかなる重合度のものでもつても優れた分散性を示すのだが、ゲル化特性、真空成形性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の重合度をもつものが有利である。例えば0.1g/100ccクロロホルム溶液で25℃で測定した還元粘度が1.2以上あることが好ましい。二段重合物ならび重合体混合物を合成する際の乳化重合に際して、乳化剤としては通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては水溶性、油溶性およびレッドックス系いずれの重合開始剤を用いることもできる。重合度は連鎖移動剤、重合温度等常用の方法にて調節できる。

(A)成分と(b)成分からなる二段重合物の合成法は通常のグラフト重合の方法がとられ、(A)、(b)両単

(10)

グ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部ならびメチルメタクリレート80部、エチルアクリレート20部、 α -オクチルメルカプタン0.08部とを仕込み容器内を窒素にて置換したのち、攪拌下反応容器を55℃に昇温し、4時間加熱攪拌して反応を完結させた。(b)の構成要素の共重合体(A)成分の調製)その後、メチルメタクリレート10部(b)の構成要素の(b)成分に相当)を80分間で連続添加し、添加後更に1時間80分継続攪拌した後、冷却し生成ラッタスを塩化アルミニウムを用いて塩析し、押濾、水洗、乾燥して、試料(a)を得た。同様な操作にて試料(b)、(c)を合成した。但し、試料(b)は50部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとを乳化重合後、80部のメチルメタクリレートを添加重合したものであり、試料(c)は35部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとを乳化重合後、45部のメチルメタクリレートを添加重合させたものである。又比較例として同様な重合操作にて10部のメチルメタクリレートと30部の α -オクチルア

(12)

リレートとを重合後、60部のメチルメタクリレートを加重合させて比較例(1)を、10部のメチルメタクリレート、80部のエチルアクリレートを加重合後70部のメチルメタクリレートを添加重合させて比較例(2)を合成し、更に、通常の乳化重合の方法にて80部のメチルメタクリレートと70部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(3))70部のメチルメタクリレートと80部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(4))ならびポリメチルメタクリレート(比較例(5))を合成した。

上記試料を0.1g/100ml クロロホルム溶液中で25℃にて測定した還元性度はいずれも8.0~4.0の間であつた。上記試料の各8部をポリ塩化ビニル(平均重合度715)100部、ジブチル錫マレート1.8部、ナフスチアレート1.0部その他溶剤0.7部と共にヘンシエルミキサーにて混合し内温120℃にてブレンドを終了し、以下の試験に供した。

又、軟質配合としては、ポリ塩化ビニル(平均

(18)

重合度1200)100部、ジオクタルフタレート40部、エポキシ系安定剤6部、滑剤0.8部に上記試料8部を入れ、ヘンシエルミキサーにて105~110℃迄昇温しブレンドを終了した。

以上の塩化ビニル樹脂組成物を用いて加工性を検討した結果を表-1に示した。

以下余白

(14)

表-1 (A)成分の重合後(B)成分を添加重合した例

試料番号	二段重合物の組成			加工特性					
	(A)成分 ← (B)成分			*4	*5	*6	*7	*8	
	*1	*2	*3	未ゲル 化物	耐熱 着色性	(9) 値	(10) ゲル化 時間	軟質配 合分散 性	
	MMA	EA←MMA	70%						
本発明例									
(a)	70	20	10	85	A	>60	80	0.2	A
(b)	50	20	80	86	A	>60	89	0.3	A
(c)	85	20	45	84	AB	60	92	0.2	AB
比較例									
(1)	10	80	60	38	B	25	802	0.4	BC
(2)	10	20	70	36	C	80	248	0.3	D
(3)	80	70	0	82	A	20	401	2.5	A
(4)	70	80	0	38	A	55	188	1.0	A
(5)	0	0	100	85	D	>60	80	0.15	D

*1) メチルメタクリレート

*2) エチルアクリレート

*3) $c = 0.10 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ クロロホルム中の粘度(25℃)

(15)

*4) 25mmφ 押出機を用いて厚み0.2mmのT-ダイシートを作成($C_1=120$, $C_2=160$, $C_3=180$, $C_4=190$, $\Delta T=190^\circ$)し、未ゲル化物の数を肉眼判定した。Aがよし、Dが無数にある場合で、B,Cはその中間点とする。

*5) 上記T-ダイシートを4×8mmに切りアルミ製のわくて固定後185℃に調整したゲートオープン中に入れ熱着色の開始時間を測定した。>60は60分経過後に熱着色が開始しないことを意味する。

*6) 上記T-ダイシートを185℃にて加圧プレスして厚さ3mmのプレス板を作成しJISK-6714に準じて値を測定した。値の小さい程透明性に優れている。

*7) プラベンダープラスチックコーダーを用いて、混練り温度190℃、回転数80rpm、充填量80g、予熱5分の条件下で測定したときの混練り抵抗が最大値を示す迄の時間分を表す。数値が小である程ゲル化が早く

(16)

加工が容易であることを示す。

*8) 6 インチロールを用い、160×155℃の条件にて10分間加熱後、得られたロールシートを165℃×10分の条件で加圧成形し得られたプレス板中の未ゲル化物を肉眼判定した。Aが分散性の良いもの、Dは未ゲル化物が多数認められるもので、B、Cはその中間点である。

この結果より、本発明例は、(A)成分中のエチルアクリレートが優位量の比較例あるいは一般重合物に較べて分散性、透明性、熱着色性ならびゲル化特性のいずれにおいても優ることが明らかである。

実施例2

実施例1と同様な反応容器を用い、蒸留水200部、ジブチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部ならびメチルメタクリレート80部、n-ブチルアクリレート20部、n-オクチルメルカプタン0.01部とを仕込み窒素下65℃にて4時間連続撹拌し、重合を

(17)

なる試料(e')を合成した。

また同様な操作にて40部のメチルメタクリレートと80部のn-ブチルアクリレートとの共重合体70部とポリメチルメタクリレートの80部とから最終生成物がメチルメタクリレート28部とn-ブチルアクリレート42部からなる(A)成分と80部のポリメチルメタクリレート(Ⅱ成分)とからなる比較例(6)を更に20部のメチルメタクリレートと80部のn-ブチルアクリレートとの共重合体70部とポリメチルメタクリレート80部とからメチルメタクリレート14部、n-ブチルアクリレート56部、ポリメチルメタクリレート80部とからなる比較例(7)を調製した。この場合、ラテックス混合物を塩化アルミニウムを用いて塩析する際、試料(d)、(e)は極めて容易に塩析し乾燥後の粒度も良好であつたが、比較例(6)、(7)では、混合物の見掛けのガラス転移温度が常温以下になる為に常温で塩析しても硬固物は凝結し易くフレーク状を呈する為に乾燥後はフラッシュャーにして粉砕してその特性を調べた。

(19)

特開 昭49-90338 (21)

完結させた(A)成分)。同様な条件下でメチルメタクリレート100部のみを重合させる(Ⅱ成分)。

上記(A)成分のラテックス70部と(Ⅱ)成分のラテックス80部とをラテックス状で混合後、塩化アルミニウムを用いて塩析し試料(d)を合成した。従つて最終生成物においてはメチルメタクリレート56部とブチルアクリレート14部の(A)成分と80部の(Ⅱ)成分との重合体混合物となる。同様にして60部のメチルメタクリレートと40部のn-ブチルアクリレートとの共重合体70部を80部のポリメチルメタクリレートとラテックス状で混合し最終生成物がメチルメタクリレート42部とn-ブチルアクリレート28部の(A)成分と80部の(Ⅱ)成分との重合体混合物からなる試料(e)を合成した。さらに90部のメチルメタクリレートと10部のn-ブチルアクリレートからなる共重合体70部と80部のポリメチルメタクリレートをラテックス状で混合し最終生成物が、メチルメタクリレート68部とn-ブチルアクリレート7部の(A)成分と80部の(Ⅱ)成分との重合体混合物から

(18)

表-2 (A)成分と(Ⅱ)成分との重合体混合物の例

試料番号	重合体混合物の組成 (A)成分 + (Ⅱ)成分			加工特性				
	MMA	*9 BuA + MMA		未ゲル 化物	(f) 熱着色性	(g) 優値	(h) ゲル化時間	軟・實 分散性
本発明例								
(d)	56	14	80	A	>60	88	0.2	A
(e)	42	28	80	A	60	88	0.2	A
(e')	68	7	80	A	>60	82	0.2	AB
比較例								
(6)	28	42	80	A	40	28.8	0.4	A
(7)	14	56	80	A	25	86.2	0.6	A

*9) n-ブチルアクリレート

(A)成分中のn-ブチルアクリレートの量の多い比較例(6)、(7)に較べて、メチルメタクリレートの量が多い本発明例(d)、(e)は優値が少なく透明性に優れており、熱着色性も優れる他ゲル化時間も早く加工性に優る。

(20)

実施例 8

実施例 1 と同様な乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、80部のメチルメタクリレートと80部のロ-ブチルアクリレートとの共重合体(A成分)ならびにポリメチルメタクリレート(B成分)とを乳化重合法によつて合成した。この共重合体(A成分)80部と、ポリメチルメタクリレート10部とをラテックス状で混合後塩析して最終生成物がメチルメタクリレート78部ロ-ブチルアクリレート18部の(A成分)と10部のポリメチルメタクリレート(B成分)からなる試料(f)を調製した。同様にして上記共重合体の55部を45部のポリメチルメタクリレートと混合して、最終生成物が、メチルメタクリレート44部、ロ-ブチルアクリレート11部の(A成分)と45部の(B成分)とからなる試料(g)を調製した。試料(h)は実施例 3 に用いたものと同一である。又、上記共重合体の80部を70部のポリメチルメタクリレートとラテックス状で混合し最終生成物がメチルメタクリレート84部、ロ-ブチルアクリレート6部の(A

(21)

成分と、70部の(B成分)とからなる比較例(8)を、更に80部のメチルメタクリレートと80部のロ-ブチルアクリレートとの共重合体80部をポリメチルメタクリレート70部と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート8部、ロ-ブチルアクリレート84部の(A成分)と、70部の(B成分)とからなる比較例(9)を調製した。

又、80部のメチルメタクリレートと80部のロ-ブチルアクリレートとの共重合体を塩化アルミニウムを用いて塩析しその70部とポリメチルメタクリレートの塩析物80部とをベンジルメチルエーを用いて粉末状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート56部、ロ-ブチルアクリレート14部の(A成分)と80部のポリメチルメタクリレートとの粉体混合物からなる比較例(10)を調製した。以上の試料について、実施例 1 と同様な操作で塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討した。結果を表-8に示す。

(22)

表-8

試料番号	最終重合体混合物の組成			加工特性				
	(A)成分		(B)成分	未 ゲル 化 物	初 熱 着 色 性	(B) 成分 割合	(B) ゲル化 時間	軟 質 分散性
	MMA	BuA + MMA						
本発明例								
(f)	72	18	10	A	>80	9.0	0.2	A
(d)	56	14	80	A	>80	8.8	0.2	A
(g)	44	11	45	AB	>80	8.8	0.2	AB
比較例								
(8)	24	6	70	C	>80	8.2	0.3	D
(9)	6	24	70	AB	50	8.6	0.4	AB
(10)	56	14	80	B	60	18.1	0.6	C

(B)成分が(A)成分より多くなると未ゲル化物が多くなる(比較例(8))、又、(A)成分中、ブチルアクリレートが低位置になると特に値が大となり、透明性が損われる(比較例(9))。

粉体状で混合した場合は特に未ゲル化物が発生し易くなり透明性、熱着色性もラテックス状での

(23)

混合物に較べて劣る。これらに対し本発明例はすべての加工特性を満足している。

実施例 9

実施例 1 と同じ反応条件下にて、まず10部のメチルメタクリレートを重合させた(B成分)。次に70部のメチルメタクリレートと80部の2-エチルヘキシルアクリレートとの混合物を1時間にわたり滴下し、二重重合体(h)を得た。同様な操作にて80部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート50部、2-エチルヘキシルアクリレート20部との混合物を添加重合させて試料(i)を、又、45部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート85部と2-エチルヘキシルアクリレート20部との混合物を添加させて、試料(j)を調製した。

同様な操作にて70部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート10部とロ-ブチルアクリレート80部との添加重合して比較例(11)を、又、80部のメチルメタクリレートを重合後80部の2-エチルヘキシルアクリレートを添

(24)

加圧台させて比較例(12)を調製した。実施例1と同様な操作にて加工性を検討した結果を表-4に示す。

表-4 (B)成分の重合体(A)成分の添加量の例

試料番号	二段重合物の組成			加工特性				
	(B)成分 ←	(A)成分	*10	未	ゲル	ゲル	ゲル	軟化
	MMA ←	MMA	2EHA	化	物	化	化	性
本発明例								
(b)	10	70	20	A	>60	8.5	0.2	A
(i)	80	50	30	A	>60	8.4	0.2	A
(j)	45	35	20	A	60	8.4	0.2	A
比較例								
(11)	70	10	20	AB	45	28.8	0.4	B
(12)	40	0	20	AB	80	28.4	0.6	B

*10 2-エチルヘキシルアクリレート

(A)成分中、2-エチルヘキシルアクリレートが優位量の場合、すなわち、比較例(11)は特に(25)

表-5 (A)成分のモノマー組成の例

試料番号	重合体混合物の組成							加工特性			
	(A)成分							+ (B)成分			
	*11	*12	*13	*14	*15	*16		MMA	未	ゲル	ゲル
	MMA	MA	AN	St	BMA	DVB	EDMA		化	物	化
											時
											間
(i)	50	20	-	-	-	-	-	30	A	8.3	0.2
(ii)	50	15	5	-	-	-	-	30	A	8.4	0.2
(iii)	50	15	-	5	-	-	-	30	A	10.5	0.3
(iv)	50	5	-	-	15	-	-	30	A	8.1	0.2
(v)	49.9	20	-	-	-	0.1	-	30	A	8.2	0.3
(vi)	49.9	20	-	-	-	-	0.1	30	A	8.3	0.3

*11 メチルアクリレート

*12 アクリロニトリル

*13 スチレン

*14 n-ブチルメタクリレート

*15 ジビニルベンゼン

*16 エチレンジグリコールジメタクリレート

実施例6

本発明によつて得られる種々の加工特性について(27)

特開 昭49-90338 (23)

優価が大で透明性が劣るほか、熱変色性に劣ることが大きな欠点である。比較例(12)についても同様なことが言える。2-エチルヘキシルアクリレートが優位量になるような成分を含まない本発明例はすべての加工特性において比較例に優る。

実施例5

実施例2と同様な条件で表-5に示すような重合体混合物(1), (ii), (iii), (iv), (v), (vi)を調製し、加工特性を検討した。その結果を表-5に示す。いずれも加工性は良好であつた。

以下余白

(26)

て、一例として実施例2で合成した試料(d)を用いた場合の検討結果を以下に示す。試料(d)を含まぬ場合を比較例としてある。

1) 実施例1に示した条件にて25mmφ押出機にて成形したT-ダイシートを1mm厚に加圧プレスシタシベル試片を作製して125℃にて引張試験(引張速度50mm/分、試験20mm)を行つたところ、試料(d)を含まない場合の伸度が200多であるのに対して試料dを8部含む試料は460多の伸度を示した。

2) 更に加圧プレス板を用いて160℃に加温後、真空成形をおこなつたところ試料(d)を含まぬものは簡単に破れ四角形不能であつたが試料(d)を8部含む試料は厚破りが可能であつた。

3) ポリ塩化ビニル(平均重合度71.5)90部、MBS樹脂(メチルメタクリレート;ブタジエン;スチレン共重合樹脂:「メタクレンC-200」、三菱レイヨンK.K製)10部およびオクチルメルカプタド系安定剤1.5部、エポキシ系安定剤1.5部、ブチルステアレート1.0部、脂肪族

(28)

のポリグリコールエステル0.5部に試料(4)を1部混合し、40mmφのブロー成形機を用いてブロー成形性のテストを行つたところ、試料(4)を含む場合は8時間運転してもブローボトルの表面は美事な光沢があり成形性も良好であつたが試料(4)を含まぬものは運転開始後、約1時間でボトルの表面が肌荒れし、フローマークが顯著になつた。即ち、試料(4)を混合することにより長時間、安定な運転が可能である。

4) 塩化ビニル樹脂(平均重合度1200)100部、鉛系安定剤2.2部、ブチルメタアレート0.7部、ステアリン酸0.8部および市販の耐候性耐衝撃性改質材10部と共に試料(4)を1部混合し、40mmφ押出機にて中空パイプを成形したところ、表面つやの良くゲル化の進んだパイプが長時間に渡つて成形できた。試料(4)を含まぬものはフローマークの多い光沢のないパイプを与えた。

5) 実施例1で示した軟質配合にて試料(4)を8部含むロールシートを同様な条件で作成後8mm

(29)

厚に加圧プレスレダンベル試片となして80℃にて引張り試験を行つたところ強度、伸度共に試料(4)を含むものが大であつた。

6) 酢酸ビニル含量10%の塩化ビニル系共重合体(平均重合度800)10.0部、ジブチル錫マレート2.2部ブチルメタアレート1.0部、ステアリン酸0.5部と共に試料(4)8部を混合し、得られた塩化ビニル系樹脂組成物のゲル化速度をプラスチックオーダーを用いて測定したところ0.2分で凝練抵抗が最大値を示しゲル化は良好であつた。試料(4)を含まぬものは、ゲル化が遅く、凝練抵抗が最大値を示す迄に85分要した。

特許出願人

三菱レイヨン株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朋
 弁理士 西 館 和 之
 弁理士 内 田 幸 男
 弁理士 山 口 昭 之

(30)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.